

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-47278

(43)公開日 平成6年(1994)2月22日

(51)Int.Cl.⁵
B 01 J 23/02
23/68
33/00

識別記号
Z 8017-4G
Z 8017-4G

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数10(全 9 頁)

(21)出願番号 特願平4-8643

(22)出願日 平成4年(1992)1月21日

(31)優先権主張番号 643604

(32)優先日 1991年1月22日

(33)優先権主張国 米国(US)

(71)出願人 391010770

ノートン カンパニー

NORTON COMPANY

アメリカ合衆国, マサチューセッツ

01615-0008, ウースター, ポックス ナ
ンバー 15008, ニュー ポンド ストリ
ート 1

(72)発明者 ウィリアム エイチ. ガーデス

アメリカ合衆国, オハイオ 44236, ハド
ソン, ラネット アベニュー 7799

(74)代理人 弁理士 青木 朗 (外3名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】触媒用担体組成物及びその調製方法

(57)【要約】

【目的】銀、アルカリ金属活性剤、レニウム活性剤、及び任意のレニウム共活性剤と一緒に使用する触媒担体を提供する。

【構成】該担体は、少なくとも85重量%のアルファアルミナ、約0.01～約6重量%のアルカリ土類金属シリケート、及び(二酸化物で測定して)約0～約10重量%のジルコニウムから成る。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくとも85重量%のアルファアルミニナ、(酸化物MOとして定量して)0.01～約6.0重量%のアルカリ土類金属酸化物、(シリカとして定量して)0.01～約5.0重量%の珪素酸化物、及び(二酸化物として定量して)0～約10重量%の酸化物形ジルコニウムを含んで成る、銀基材のエチレンオキシド触媒製造用に適した担体組成物。

【請求項2】 少なくとも85重量%のアルファアルミニナ、約0.01～約6.0重量%のアルカリ土類金属シリケート、及び約0.01～約10重量%のジルコニアを含んで成る、請求項1記載の担体組成物。

【請求項3】 少なくとも95重量%のアルファアルミニナ、約0.03～約4重量%のカルシウムシリケート、及び約0.3～約5重量%のジルコニアを含んで成り、塩基可溶性シリカを本質的に含まない請求項2記載の担体組成物。

【請求項4】 約0.15～約3.0平方メートル/gの表面積及び約0.2～約0.6立方センチメートル/gの水孔体積を有する、請求項1記載の担体組成物。

【請求項5】 塩基可溶性シリカを本質的に含まない、請求項1記載の担体組成物。

【請求項6】 前記アルミニナのソーダ含量が0.06重量%未満である、請求項1記載の担体組成物。

【請求項7】 銀基材のレニウム活性化エチレンオキシド触媒の製造に使用するに適した担体の調製方法であつて、

(a) (i) 約98%を上回る純度及び0.1～約5ミクロンの平均微結晶寸法を有するアルファアルミニナ粉末と、(ii) 焼成時に酸化物へ分解可能であるかまたは酸化物を生成するアルカリ土類金属酸化物またはアルカリ土類金属化合物と、(iii) 焼成時に酸化物へ分解可能であるかまたは酸化物を生成する珪素酸化物または珪素化合物と、及び任意ではあるが、(iv) 焼成時に酸化物へ分解可能であるかまたは酸化物を生成するジルコニウム酸化物またはジルコニウム化合物とを、水及びバインダー／完全燃焼剤と混合して、最終担体中に、約85重量%を上回る量のアルファアルミニナ、約0.01～約6.0重量%の量のアルカリ土類金属酸化物、約0.01～約5.0重量%の量の珪素酸化物、及び任意ではあるが0～約10.0重量%の量のジルコニウム酸化物を提供する段階；

(b) 前記段階(a)で得られた混合物を押出成形してペレットを作製する段階；並びに

(c) 前記ペレットを1300°Cを上回る温度で十分な時間焼成して、約0.3～約2.0平方メートル/gの表面積及び約0.2～約0.6立方センチメートル/gの水孔体積を有する担体を調製する段階、を含んで成る担体の調製方法。

【請求項8】 少なくとも90重量%のアルミニナ、約

0.03～約5.0重量%のアルカリ土類金属酸化物、約0.03～約4.0重量%の珪素酸化物、及び約0.3～約5.0重量%のジルコニアを含んで成る担体組成物(前記成分の相対比率は最終担体組成物中に塩基可溶性シリカが本質的に存在しないように選択される)を与えるように前記成分量を選択した、請求項7記載の方法。

【請求項9】 前記アルカリ土類金属化合物及び前記珪素酸化物が、焼成後に单一化合物形で存在するように選択された、請求項8記載の方法。

【請求項10】 銀基材のレニウム活性化エチレンオキシド触媒の製造に使用するに適した担体の調製方法であつて、

(a) 水及びバインダー／完全燃焼剤と混合して、最終担体中に、約95重量%を上回る量のアルファアルミニナ、約0.05～約4重量%の量のカルシウムシリケート、及び約0.3～約5重量%の量のジルコニウム酸化物を提供する段階；

(b) 前記段階(a)で得られた混合物を押出成形してペレットを作製する段階；並びに

(c) 前記ペレットを1300°Cを上回る温度で十分な時間焼成して、約0.3～約2.0平方メートル/gの表面積及び約0.2～約0.6立方センチメートル/gの水孔体積を有する担体を調製する段階、を含んで成る担体の調製方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、エチレンオキシドの製造における銀含有触媒と一緒に有用である新規のアルファアルミニナ担体に関する。

【0002】

【従来の技術】 エチレンと分子状酸素とからエチレンオキシドを製造するための触媒は一般に、実質的にアルファアルミニナでできた担体上に担持された銀を含んで成る。このような触媒は典型的にはアルカリ金属で活性化する。レニウム(若しくは硫黄を伴うレニウム)、モリブデン、タンクステン、及びクロムのような他の共活性剤もまた利用できる。例えば米国特許第4,766,105号明細書(1988年8月23日発行)を参照されたい。多くの研究が活性剤に集中してきた一方、最近では、アルミニナ担体を改質して改良型触媒を製造する研究に注力されている。

【0003】 欧州特許出願第247,414号明細書(1987年12月2日発行)は、アルファアルミニナ担体へのシリカの添加を開示している。米国特許第4,428,863号明細書(1984年1月31日発行)は、アルミニナ担体調製におけるアルミニナ担体へのバリウムアルミニネートまたはバリウムシリケートの添加を開示している。米国特許第4,728,634号明細書(1988年3月1日発行)では、二酸化珪素及びアルカリ

金属塩を水及びアルミニウム化合物と混合し、そして焼成してシリカ及びアルカリ金属を含有するアルファアルミナ担体を調製している。米国特許第4,874,739号明細書(1989年10月17日発行)では、スズ化合物及びアルカリ金属化合物をアルファアルミナ担体中に導入している。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、少なくとも約8.5重量%のアルファアルミナ、(酸化物として定量して)約0.01～約6重量%のアルカリ土類金属酸化物(好ましいシリケートのような混合酸化物を含有することが定義されている)、(シリカとして定量して)0.01～約5重量%の珪素酸化物(シリケートのような混合酸化物を含む)、及び(酸化物として定量して)0～約10重量%のジルコニウム酸化物を含んで成るアルファアルミナ基材の担体に関する。

【0005】好ましい担体組成物は、单一化合物形のアルカリ土類金属及び珪素含有化合物、すなわちアルカリ土類金属シリケートを含んで成る。該アルカリ土類金属シリケートは、加熱によりアルカリ土類金属酸化物へと分解する化合物とシリカ若しくはシリカ生成化合物との反応(最終組成物中に残留性の塩基可溶性(base-soluble)シリカを本質的にまったく残さないように、生成した該酸化物の量は該シリカの化学量論量を上回る)によって現場で生成するか、あるいは原料成分として添加することができる。

【0006】該触媒のアルカリ土類金属成分はマグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、及びバリウムから選択されうるが、カルシウム及びマグネシウムが好ましい実施態様であり、そしてカルシウムが最も好ましい。本発明のさらなる記述では、簡便のため、しばしばカルシウムの態様について参考することとする。

【0007】好ましい担体は、粉末状のアルファアルミナ、カルシウムシリケート、及びジルコニアを水及びバインダー及び/または完全燃焼剤(burnout material)と混合して混合物を調製し、次いで該混合物を押出して約1350°C～約1500°Cの温度範囲で焼成することによって調製することができる。

【0008】

【課題を解決するための手段、作用、及び効果】本発明の新規担体は、高純度アルファアルミナ粉末、アルカリ土類金属酸化物を提供する化合物、シリカを提供する化合物、ジルコニアを提供する化合物(任意成分)、及び従来のバインダー/完全燃焼剤から調製できる。

【0009】担体調製に用いられるアルファアルミナの純度は約9.8%、好ましくは約9.8.5%を上回り、そしてソーダ不純物含量は0.02～0.06重量%のよう約0.06重量%未満である。該アルミナは、好ましくは約0.5～約5ミクロン、より好ましくは約1～約4ミクロンの平均粒度を示す微粉末状である。約0.

1～約5ミクロン、より好ましくは約2～約4ミクロンでありうる平均微結晶寸法は、いくつかの微結晶の最大寸法を測定してその平均をとることによって決定した。該アルファアルミナは、焼成した担体において、全担体の約8.5重量%、好ましくは9.0重量%、より好ましくは9.5重量%を上回る量で存在する。

【0010】本発明の担体組成物のアルカリ土類金属成分は、(酸化物、MO、として定量して)担体重量の0.01～約6重量%、好ましくは約0.03～約5.0重量%、とりわけ約0.05～約4.0重量%を示す量で存在することができる。該アルカリ土類金属がカルシウムまたはマグネシウムである場合には、0.05～2重量%の量で存在することが好ましい。シリケートが現場で生成する場合には、これらの制限に留意しながら且つ最終組成物中に塩基可溶性シリカが存在しないよう、使用する成分の重量を選択すべきである。

【0011】本発明の担体を製造するのに使用可能なアルカリ土類金属化合物は、焼成時に酸化物に分解可能であるかまたは酸化物を生成する酸化物または化合物である。例としてカーボネート、ニトレート、及びカルボキシレートが挙げられる。他の適当な化合物には、それら自体の酸化物、及びアルミネート、シリケート、アルミニノシリケート、ジルコネートなどの混合酸化物が含まれる。好ましい化合物は酸化カルシウム及びカルシウムシリケートである。

【0012】本発明の担体を製造するのに使用される珪素化合物は、焼成時に酸化物へ分解可能な酸化物または化合物である。適当な化合物には、二酸化珪素自体、並びにアルカリ土類金属シリケート、ジルコニウムシリケート、ゼオライトのようなアルミニノシリケート、加水分解性珪素化合物、ポリシロキサンなどの混合酸化物が含まれる。該化合物は、最終担体組成物において、(シリカとして定量して)約0.01～約5.0重量%(例えば約0.03～約4.0重量%)、そして最も好ましくは、約0.05～約3.0重量%を与えるように使用すべきである。

【0013】ジルコニア成分は、任意ではあるが、好ましくは担体重量基準で約0.01～約10.0重量%(例えば約0.3～約5.0重量%)、そしてとりわけ約0.05～約2.0重量%である量で存在する。ジルコニアが現場で生成する場合には、これらの変数範囲内の最終比率を与えるように使用量を選択すべきである。

【0014】本発明の担体を製造するのに用いることができるジルコニウム化合物は、焼成時に酸化物へ分解可能であるかまたは酸化物を生成する酸化物または化合物である。例としてカーボネート、ニトレート、及びカルボキシレートが挙げられる。適当な化合物には、ジルコニウムニトレート、二酸化ジルコニウム、並びにジルコニウムシリケート、ジルコニウムアルミニノシリケート、ジルコネートなどの混合酸化物が含まれる。好ま

しい化合物は二酸化ジルコニウムである。

【0015】アルファアルミナ粉末をカルシウムシリケート自体と混合することが最も好ましいが、上述のように、酸化カルシウム生成化合物とシリカまたはシリカ生成化合物とを、加熱したときに塩基可溶性シリカが本質的に残存することなくカルシウムシリケートを生成させるような比率で使用することもまた可能である。これら成分を、ジルコニアまたはジルコニア生成化合物（存在する場合）、完全燃焼剤／結合剤、及び水と混合し、成形付形し、そして焼成する。

【0016】完全燃焼剤は、焼成時に担体から完全に除去されて、該担体中に制御された気孔が残るように混合物に添加される材料である。これらの材料は、コークス、炭素粉末、グラファイト、（ポリエチレン、ポリスチレン、及びポリカーボネートのような）粉末プラスチック、ロジン、セルロース及びセルロース基材料、おが屑、並びに粉碎堅果殼（例、ペカン（pecan）、カシュー、くるみ、及びむらさきはしばみの殼）のような他の植物材料、のような炭質材料である。炭素基材結合剤もまた完全燃焼剤として役に立つことができる。該完全燃焼剤は、好ましくは約0.2～0.6cc/gの範囲の水孔体積を示す最終担体を提供するような量及び寸法分布で供給される。好ましい完全燃焼剤は、粉碎堅果殼のようなセルロース由来材料である。

【0017】本明細書において用いられている「結合剤」とは、該担体の各種成分を焼成前に一緒に保持して押出可能なペーストを形成させる試薬、すなわちいわゆる低温結合剤を意味する。該結合剤はまた、滑性を付与することによって押出工程を容易にせしめる。典型的結合剤には、特に硝酸または酢酸のようなペプタイザー（peptizing agent）と組合せたアルミニナゲルが含まれる。さらに適当な結合剤は完全燃焼剤としても働きうる炭素基材であり、セルロース、（メチルセルロース、エチルセルロース、及びカルボキシエチルセルロースのよう）置換セルロース、有機ステアレートエステル（例、メチルまたはエチルステアレート）、ワックス、ポリオレフィンオキシドなどが含まれる。好ましい結合剤はポリオレフィンオキシドである。

【0018】カルシウムシリケートの使用は、上述の制限内で直接調製されるかまたは現場で調製されるかのどちらにせよ、従来の結合剤に存在するシリカよりも少ない全量のシリカを含有する結合剤の使用を可能にする。それはまた、クレー、ペントナイトなどに存在する場合に特に有害な量のナトリウム、鉄、及び／またはカリウムの不純物を典型的に含有する過剰の二酸化珪素を回避することも可能にする。

【0019】ジルコニアの役割（使用した場合）は完全には理解されていないが、特定の部分酸化触媒配合を安定化するようである。カルシウムシリケートもまた、これを含まずに加熱した場合には混合相を单斜晶形に回復

させてしまう代わりに、より活性な正方晶形にあるジルコニアの少なくとも一部を安定化するようである。

【0020】担体成分を例えればミリングによって一緒に混合した後、該混合材料を、付形ベレット例えば円筒体、環体、三葉体、四葉体などに押出する。該押出材料を乾燥して、焼成中に水蒸気に変化しそして該押出付形体の物理的集結性を破壊しかねない水分を除去する。典型的には、乾燥及び焼成工程は、時間及び温度を適当にプログラムすることによって一段階にまとめられる。焼成は、完全燃焼剤及び結合剤を除去し且つアルファアルミナ粒子を多孔質の硬質塊へと溶融させるのに十分な条件下で行われる。焼成は酸化雰囲気中、例えは酸素ガスまたは好ましくは空気中で、1300°C以上の、好ましくは約1350°C～約1500°Cの最高温度において典型的には行われる。これらの最高温度における時間は約0.5～約200分の範囲にあることができる。

【0021】焼成した担体は典型的には、約0.2～約0.6cc/g、より好ましくは約0.3～約0.5cc/gの範囲の気孔体積（水）、及び約0.15～約3.0mm²/g、好ましくは約0.3～約2.0mm²/gの範囲の表面積を示す。

【0022】該担体配合物は、約0.06重量%未満の低いソーダ含量を示すことが好ましい。実際にはナトリウムを含まない配合物を得ることは困難であり、約0.02～0.06重量%のソーダ含量は通常許容できることがわかっている。

【0023】上述の担体は、高初期選択性及び長期寿命（高安定性）を有するエチレンオキシド触媒を製造するのに特に適している。

【0024】本発明による担体に担持された銀触媒の好ましい適用において、酸素含有ガスを該触媒／担体の存在下約180°C～約330°C、好ましくは約200°C～約325°Cの温度範囲でエチレンと接触させるとエチレンオキシドが製造される。

【0025】本明細書及び特許請求の範囲に示した範囲及び限定は、本発明を特に指摘し且つ明確に請求するためのものであると考えられる。しかしながら、実質的に同じ方法で実質的に同等の機能を行い同等のまたは実質的に同等の結果を得る他の範囲及び限定は、本明細書及び特許請求の範囲によって規定した本発明の範囲内にあると意図されていることが理解される。

【0026】

【実施例】

担体の調製

担体A：

以下に記載した特性を示すアルファアルミナ粉末を用いて担体を調製した。

メジアン粒度 3.0～3.4ミクロン

平均微結晶寸法 1.8～2.2ミクロン

ソーダ含量 0.02～0.06重量%

この粉末を用いて以下のセラミック成分を有する配合物を調製した。

アルファアルミナ 98.8%

ジルコニア 1.0%

カルシウムシリケート 0.2%

この配合物重量を基準として、以下の成分を添加した。

完全燃焼剤（くるみ穀粉） 25.0%

ホウ酸 0.1%

押出助剤（ポリオレフィンオキシド） 5.0%

上記成分を45秒間混合した後、十分量の水（実際は約30%）を加えて押出可能な混合物を得て、さらに4分間混合を継続した。この時点で、（セラミック成分の重量を基準として）5%のワセリンを加えて、混合をさらに3分間継続した。

【0027】この材料を5/16×5/16インチの中空円筒形に押出して、湿分が2%未満になるまで乾燥した。次いでこれらをトンネルキルン内で1390°Cの最

高温度で約4時間焼成した。

【0028】この方法で処理した後の担体は以下の特性を示した。

吸水度 40.8%

圧縮強度 18.7 lbs.

表面積 0.56 m²/g

全気孔体積 (Hg) 0.43 cc/g

メジアン気孔直径 4.6ミクロン

（硝酸で）抽出可能なカチオン

Na 141 ppm

K 55 ppm

Ca 802 ppm

Al 573 ppm

SiO₂ 1600 ppm

別の出発原料を使用した以外、上述の方法に類似した方法で別の担体を調製した。別の出発アルミナ原料の特性を以下に示す。

アルミナ（番号#11及び#49）の特性

#11 #49

メジアン粒度 3.0~3.6ミクロン 3.0~4.0ミクロン

平均微結晶寸法 1.6~1.8ミクロン 1.0~1.4ミクロン

ソーダ含量 0.02~0.06重量% 0.02~0.06重量%

【0029】表1に、水孔体積、表面積、及び焼成温度を示す。他の出発原料及びその量については表2に示す。比較用担体は、ジルコニア及びカルシウムシリケートを加えないこと以外、担体Aについて上述した同じ方法でアルミナ番号#10を使用して調製した。この比較

用担体はCom-Aとして表し、その特性を以下の表1に示す。

【0030】

【表1】

担体	気孔体積 cc/g	表面積 m ² /g (水)	焼成温度 ℃
com-A	0.46	0.52	1371
A	0.41	0.54	1388
B	0.42	0.52	1371
C	0.39	0.49	1371
D	0.34	0.60	1371
E	0.26	0.16	1371
F	0.30	0.34	1371
G	0.27	0.25	1371
H	0.35	0.57	1454
I	0.43	0.60	1400
J	0.44	0.51	1393
K	0.37	0.50	1371
L	0.42	0.59	1371
M	0.38	0.51	1371
N	0.44	0.73	1371
O	0.42	0.74	1371
P	0.50	0.66	1413
Q	0.47	0.68	1413
R	0.51	0.81	1413
S	0.43	0.45	1413
T	0.43	0.38	1413
U	0.54	1.09	1413
V	0.55	0.66	1413
W	0.54	0.98	1413
X	0.42	0.41	1400
Y	0.47	0.60	1400
Z	0.41	0.44	1371
AA	0.40	0.46	1371

【0031】

【表2】

<u>担体</u>	<u>アルミナ</u>	<u>化合物A*</u>	<u>化合物B*</u>	<u>化合物C*</u>
COM-A	#10			
A	#10	ZrO ₂ (1.0)	CaSiO ₃ (0.20)	
B	#10	ZrO ₂ (1.0)	CaSiO ₃ (0.10)	
C	#10	ZrO ₂ (1.0)	CaSiO ₃ (0.40)	
D	#10		CaSiO ₃ (0.40)	
E	#10		CaSiO ₃ (0.20)	
F	#10	ZrO ₂ (1.0)	CaSiO ₃ (2.00)	
G	#10	ZrO ₂ (1.0)	CaSiO ₃ (4.00)	
H	#10	ZrO ₂ (1.0)	CaAlSiO ₆ (0.20)	
I	#10	ZrO ₂ (1.0)	Ca(NO ₃) ₂ (0.28)	SiO ₂ (0.10)
J	#10	ZrO ₂ (1.0)	Ba(NO ₃) ₂ (0.47)	ZrSiO ₄ (0.31)
K	#10	ZrO ₂ (1.0)	CaSiO ₃ (0.20)	Ca(NO ₃) ₂ (0.29)
L	#10	ZrO ₂ (1.0)	MgSiO ₃ (0.20)	
M	#10	ZrO ₂ (1.0)	MgSiO ₃ (2.20)	
N	#10	ZrO ₂ (1.0)	Mg ₃ Al ₂ (SiO ₄) ₃ (0.20)	
O	#10	ZrO ₂ (1.0)	SrSiO ₃ (2.20)	
P	#49	ZrO ₂ (1.0)	CaSiO ₃ (0.30)	
Q	#49	ZrO ₂ (1.0)	CaSiO ₃ (0.30)	Ca(NO ₃) ₂ (0.29)
R	#49	ZrSiO ₄ (0.46)	Ca(NO ₃) ₂ (0.44)	
S	#49	ZrSiO ₄ (0.46)	Ca(NO ₃) ₂ (0.73)	
T	#49	ZrSiO ₄ (0.46)	Ca(NO ₃) ₂ (1.02)	
U	#49	ZrSiO ₄ (0.46)	Ca(NO ₃) ₂ (0.70)	
V	#49	ZrSiO ₄ (0.46)	Ca(NO ₃) ₂ (1.17)	
W	#49	ZrSiO ₄ (0.46)	Ca(NO ₃) ₂ (1.63)	
X	#11	ZrO ₂ (1.0)	ムライト(0.07)	Ca(NO ₃) ₂ (0.22)
Y	#11	ZrO ₂ (1.0)	ムライト(0.07)	Ca(NO ₃) ₂ (0.13)
Z	#10	ZrO ₂ (5.0)	CaSiO ₃ (0.20)	
AA	#10	ZrO ₂ (10.0)	CaSiO ₃ (0.20)	

* アルミナを基準とする重量%

【0032】触媒の製造

上述の担体Aは好ましい担体であり、これを用いてエチレンオキシド触媒を製造した。水及びエチレンジアミンの溶液中に、亜酸銀、水酸化セシウム、過レニウム酸アンモニウム、硫酸リチウム、及び硝酸リチウムを十分な量で溶解して、(担体の乾燥重量を基準として) 1.3.2重量%の銀、4.40 ppmのセシウム、1.5マイクロモル/gの過レニウム酸アンモニウム、1.5マイクロモル/gの硫酸リチウム、及び4マイクロモル/gの硝酸リチウムを含浸担体に提供した。およそ3.0 gの担体を室温で2.5 mmの減圧下、3分間置いた。次いで約5.0 gの含浸溶液を導入して該担体を浸漬し、そして減圧を2.5 mmでさらに3分間維持した。時間終了後、減圧を解除し、そして過剰の含浸溶液を5.00 rpmで2分間遠心分離して除去した。次いで含浸担体を8495.04リットル/時(300 cu. ft./hr)の空気流において2.50 °Cで5分間連続的に振ることによって硬化した。硬化した触媒(C-A' として表される)は試験用である。

【0033】該触媒の実際の銀含量は、文献にあるいくつかの標準的手順のいずれかによって定量することができる。上述の方法で製造した触媒の実際のレニウム濃度は、2.0 mMの水酸化ナトリウム水溶液で抽出し、続いて該抽出液中のレニウムを分光光度定量することによって

決定できる。該触媒の実際のセシウム濃度は、触媒の製造においてセシウムの放射性同位体で標識した水酸化セシウム原料溶液を使用し、次いで該触媒の放射能を測定することにより定量できる。代わりに、該触媒を沸騰脱イオン水で抽出することによって該触媒のセシウム含量を定量することができる。この抽出法では、1.0 gの触媒全体を2.0 mlの沸騰水に5分間入れることによって触媒を抽出し、これをさらに2回繰り返し、これらの抽出液を混合し、そして原子吸光分光分析法 (Varian Techtron Model 1200または同等の装置を用いる) を採用してアルカリ金属標準溶液と比較することによって存在するアルカリ金属を定量し、セシウム並びに他のアルカリ金属を測定する。水抽出法により定量された触媒のセシウム含量は放射性トレーサー法により定量された触媒のセシウム含量よりも低い値になることに注意すべきである。

【0034】表1及び2に記載した担体を用いて表3記載の触媒を製造した。C-A及びC-A'は担体Aを用いて製造した触媒を意味し、C-B及びC-B'は担体Bを用いて製造した触媒を意味する。

【0035】

【表3】

触媒	<u>Ag</u>	<u>Cs</u>	<u>NH₄ReO₄</u>	<u>Li₂SO₄</u>	<u>LiNO₃</u>
	重量%	ppm	umol/g	umol/g	umol/g
C-Com-A	13.2	501	1.5	1.5	4
C-A	13.5	463	1.5	1.5	4
C-A'	13.5	437	1.5	1.5	12
C-B	13.2	506	1.5	1.5	4
C	13.2	480	1.5	1.5	4
C-D	13.2	470	1.5	1.5	4
C-E	10.0	274	0.75	0.75	4
C-F	12.0	277	1.0	1.0	4
C-G	12.0	306	1.0	1.0	4
C-H	13.4	589	1.5	1.5	4
C-I	13.2	665	2.0	2.0	4
C-J	14.5	468	1.5	1.5	4
C-K	13.2	442	1.5	1.5	4
C-L	13.2	540	1.5	1.5	4
C-L'	13.2	481	1.5	0	4
C-M	13.2	415	1.5	1.5	4
C-M'	13.2	382	1.5	0	4
C-N	14.5	620	1.5	1.5	4
C-N'	14.5	573	1.5	0	4
C-O	14.5	547	1.5	1.5	4
C-P	14.5	599	2.0	2.0	4
C-Q	14.5	572	1.5	1.5	4
C-R	14.5	795	2.0	2.0	4
C-S	13.2	510	1.5	1.5	4
C-T	13.2	520	1.5	1.5	4
C-U	14.5	887	2.0	2.0	4
C-V	14.5	750	2.0	2.0	4
C-W	14.5	786	2.0	2.0	4
C-X	13.3	500	1.5	1.5	4
C-Y	14.5	620	1.5	1.5	4

【0036】以下の記載は、エチレン及び酸素からエチレンオキシドを製造するための触媒を評価するのに用いた標準的微小反応器触媒試験条件及び手順に関するものである。

【0037】3～5 gの破碎した触媒（14～20 メッシュ）を直径0.23インチのステンレススチール製U字管に充填した。該U字管を溶融金属浴（熱媒体）中に浸し、そして両端をガスフロー装置に接続した。用いた触媒重量及び流入ガス流速は、1時間当たり触媒1ccにつきガス3300ccのガス体積速度が達成されるように調節した。流入ガス圧は210psigとした。

【0038】（始動を含む）すべての試験実験における（一過性作業において）該触媒床を通過するガス混合物は、エチレン30%、酸素8.5%、二酸化炭素5～7%、窒素54.5%、及び塩化エチル0.5～5 ppmから成るものとした。

【0039】初期反応器（熱媒体）温度は180°Cとした。この初期温度で1時間後、温度を190°Cに上昇させて1時間、続いて200°C（1時間）、220°C（1時間）、227°C（2時間）、235°C（2時間）、及び242°C（2時間）と上昇させた。次いで温度を、40%の一定酸素転化レベルを達成するように調節した

（T₄₀）。調節器レベルを変化させ、各レベルにおいて4～24時間実験して、最大選択率に対する最適な調節器レベルを決定した。最適調節レベル及びT₄₀における性能データは通常、該触媒が約24時間全体について運転中であった場合に得られたものであり、そして以下の例に提供する。供給ガス組成、ガス流速、並びに供給及び生成ガス組成物を定量するために用いた分析装置の校正において若干の差異があるため、一定の触媒について測定した選択率及び活性は実験毎に若干変化しうる。

【0040】別の時に試験した触媒の性能比較を意味あるものとするために、この例示的実施態様において記述したすべての触媒は標準対照触媒を用いて同時に試験した。この例示的実施態様において報告したすべての性能データは、対照触媒の平均初期性能（S₄₀ = 81.0%及びT₄₀ = 230°C）に一致するように補正した。

【0041】先に製造した触媒を上述の手順で試験し、その結果を表4に示した。

【0042】

【表4】

触媒	S _{40'} %	T _{40'} °C
C-Com-A	85.1	261
C-A	85.8	258
C-A'	86.0	258
C-B	86.3	261
C-C	85.8	256
C-D	86.5	259
C-B	83.8	266
C-F	85.6	259
C-G	85.0	276
C-H	85.9	267
C-I	85.2	263
C-J	84.2	262
C-K	87.4	258
C-L	87.1	250
C-L'	87.3	252
C-M	86.8	260
C-M'	86.0	252
C-N	87.0	257
C-N'	85.2	257
C-O	87.1	265
C-P	84.3	247
C-Q	85.5	252
C-R	86.6	260
C-S	83.8	250
C-T	85.7	264
C-U	82.9	254
C-V	83.5	260
C-W	81.9	252
C-X	85.9	254
C-Y	85.3	258

フロントページの続き

(72)発明者 カーミン エム. ドッダター
 アメリカ合衆国, オハイオ 44240, カヤ
 ホガ フォールズ, トウェンティーフォー
 ス ストリート 2459

(72)発明者 パトリック エフ. マロン
 アメリカ合衆国, アリゾナ 85076-0514,
 フェニックス, ピー. オー. ボックス
 50514